

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

[Generate Collection](#)

L7: Entry 20 of 26

File: JPAB

Apr 25, 1995

PUB-N0: JP407109412A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07109412 A

TITLE: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: April 25, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHIDA, KAZUO	
TAKAYAMA, SHIGEKI	

INT-CL (IPC): C08L 69/00; C08K 5/523; C08L 25/04; C08L 51/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a resin composition having an excellent balance among flame retardancy, light resistance, impact resistance, etc., by incorporating a polyetherimide and a phosphorus compound into a polycarbonate resin alone or into a combination thereof with an aromatic vinyl resin and/or a rubber-reinforced resin.

CONSTITUTION: This resin composition comprises 100 pts.wt. base resin, 0.05-5 pts.wt. polyetherimide, and 0.1-30 pts.wt. phosphorus compound, the base resin being a polycarbonate resin (A) alone or a combination thereof with any of a graft copolymer (B1) obtained by grafting an aromatic vinyl compound alone or a mixture thereof with a vinyl compound copolymerizable therewith onto a rubbery polymer, a vinyl polymer (B2) obtained from an aromatic vinyl compound alone or a mixture thereof with a vinyl compound copolymerizable therewith, and a rubber-reinforced resin comprising 5-75wt.% the copolymer (B1) and 25-95wt.% the polymer (B2).

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平7-109412

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 69/00	L P P			
C 08 K 5/523	KKM			
C 08 L 25/04	L E C			
51/04	L K Y			
// (C 08 L 69/00				

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-278902	(71)出願人 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成5年(1993)10月13日	(72)発明者 吉田 和郎 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株 式会社内
		(72)発明者 高山 茂樹 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株 式会社内
		(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外2名)

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (I) ポリカーボネート樹脂 (A) 単独或いはポリカーボネート樹脂 (A) と芳香族ビニル樹脂及び/又はゴム強化樹脂 (B)との組合せの100重量部に對して (II) ポリエーテルイミド0.05~5重量部 (III) リン系化合物0.1~30重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【効果】 燃焼時に樹脂の滴下を抑制した優れた難燃性を有するハロゲンを含まない難燃性樹脂組成物を提供し、機械的特性、耐光性、流動性、耐熱性等にも優れる産業上有用なものである。

1

【特許請求の範囲】

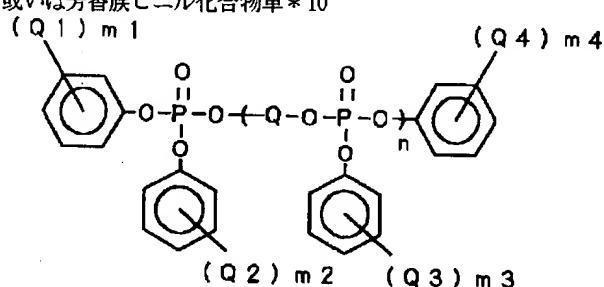
【請求項1】 (I) ポリカーボネート樹脂(A)単独
或いはポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ビニル化合物単独或いは芳香族ビニル化合物とこれと共に重合可能なビニル化合物をゴム質重合体にグラフトしたグラフト共重合体(B-1) 5~75重量%および芳香族ビニル化合物単独或いは芳香族ビニル化合物とこれと共に重合可能なビニル化合物からなるビニル共重合体(B-2) 25~95重量%からなるゴム強化樹脂、或いは上記ビニル共重合体(B-2)単独、或いは芳香族ビニル化合物単独*

* 独或いは芳香族ビニル化合物とこれと共に重合可能なビニル化合物をゴム質重合体にグラフトしたグラフト共重合体 (B-1) 単独 (B)

(II) 上記(I)の100重量部に対し、ポリエーテルイミド0.05~5重量部および

(III) リン系化合物0.1~30重量部からなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 (III) 成分が下記一般式(1)；
【化1】

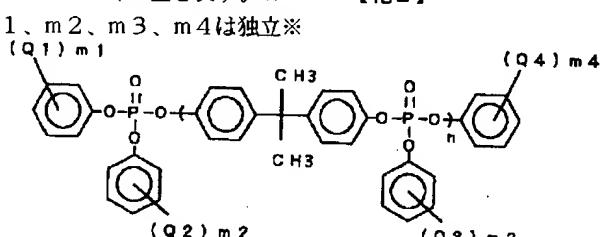


• • • (1)

(ここで、Qは2～14の炭素数を有する脂肪族炭化水素残基、または6～20の炭素数を有するアリル基、アルキル置換アリル基、アラルキル基に対応する2価の残基よりなる群から選ばれる。Q1、Q2、Q3、Q4は独立に水素または炭素数1～6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を表す。m1、m2、m3、m4は独立※

※に1~3の整数を示す。)で表されるリン酸エステル化合物であることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (III) 成分が下記一般式(2);
【化2】



• • • (2)

(ここで、Q1、Q2、Q3、Q4は独立に水素または炭素数1～6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を表す。m1、m2、m3、m4は独立に1～3の整数を示す。)で表されるリン酸エステル化合物であることを特徴とする 請求項1記載の樹脂組成物

★されているが、安全上の問題からこれらの材料には高い難燃性が要求されることが多い。また、最近のOA機器の目覚ましい進歩に伴って機器の高機能小型化、軽量化が進んだ結果、これらの材料は薄肉で成形されることが

【発明の詳細な説明】

1989-1990

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲンを含まない燃焼時の溶融滴下を抑制した難燃性に優れた樹脂組成物に関する。

[0003]

【従来の技術】ポリカーボネートとABS樹脂などのゴム補強型樹脂のブレンド組成物は、機械的特性と耐熱性に優れ、電気製品、コンピュータやワープロなどのOA機器のハウジング、シャーシ材料などとして幅広く利用

40 多くなり、燃焼時の樹脂の滴下が重要視されつつある。
【0003】特に、米国UL(アンダーライターラボラトリーズ)規制によるUL燃焼試験(UL94)垂直法燃焼試験においても燃焼試験中の火種の滴下のないことは、難燃性判定の重要な項目であり、実際の火災時における延焼を防ぐためにも樹脂の滴下防止は重要な課題である。こうした状況の中で燃焼時の樹脂の滴下を防ぐ目的で滴下防止剤の添加が検討されている。例えば、特公昭59-36657号公報、特開昭60-13844号公報記載の樹脂組成物はポリテトラフルオロエチレンを、特開平3-190958号公報記載の樹脂組成物で

3

はシリコン樹脂を滴下防止の目的で添加している。

【0004】しかし、これら滴下防止剤は本来樹脂との相溶性に劣り機械的特性を低下させる他、ポリテトラフルオロエチレンは燃焼時にハロゲンガスを発生するため環境衛生上好ましくない。他の方法として米国特許4,632,946号明細書には熱可塑性樹脂、リン系化合物、フェノールノボラック樹脂および窒素含有化合物からなる難燃性樹脂が記載されている。この樹脂組成物は、満足な耐光性、耐衝撃性が得られないため、ハウジング材としての用途には実用上問題があった。

【0005】また、特開平4-45143号公報にはスチレン系樹脂、ホスフェート系化合物および熱硬化性樹脂からなるハロゲンを含まない難燃性樹脂組成物が記載されているが、高度な難燃性を得るために多量の熱硬化性樹脂、およびホスフェート化合物を必要とするため、耐光性と耐衝撃性のバランスが劣る等の問題がある。

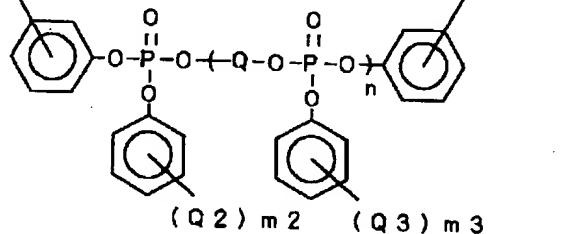
〔0006〕

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、難燃性、耐光性、耐衝撃性等のバランスに優れた、燃焼時の溶融滴下を抑制したハロゲンを含まない難燃性樹脂組成物を提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討した結果、ポリカーボネート単*

(Q1)m1



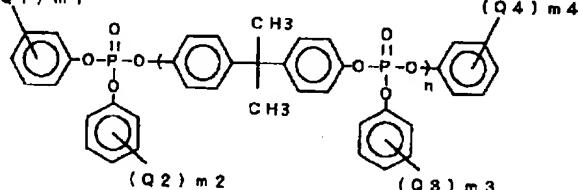
• • • (1)

(ここで、Qは2～14の炭素数を有する脂肪族炭化水素残基、または6～20の炭素数を有するアリル基、アルキル置換アリル基、アラルキル基に対応する2価の残基よりなる群から選ばれる。Q1、Q2、Q3、Q4は独立に水素または炭素数1～6のアルキル基を表す。n

※は1以上の整数を表す。m1、m2、m3、m4は独立に1～3の整数を示す。)で表されるリン酸エステル化合物である点にも特徴を有する。また

40 【0010】③ (III) 成分が下記一般式(2);
 〔化4〕

(Q1)m



• • • (2)

(ここで、Q1、Q2、Q3、Q4は独立に水素または★50★炭素数1～6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を表す。)

表す。 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 は独立に1～3の整数を示す。)で表されるリン酸エステル化合物である点にも特徴を有する。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(I)成分は、ポリカーボネート樹脂(A)単独或いは、ポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ビニル樹脂及び/又はゴム強化樹脂(B)から構成され、溶融加工性の観点からはポリカーボネート樹脂(A)とゴム強化樹脂(B)との組合せを使用することが好ましい。

【0012】本発明の(I)成分を構成するポリカーボネート樹脂(A)は2価フェノールとホスゲンまたは炭酸ジエステルの反応により製造される。該2価フェノールとしてはビスフェノール類が好ましく、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと記す)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部または、全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよい。

【0013】ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物としては、例えばハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの化合物が挙げられる。これらの2価フェノールのホモポリマーまたは2種以上のコポリマー或いは、これらのブレンド物であってもよい。

【0014】本発明においては、ポリカーボネート樹脂(A)で用いるよりも、ポリカーボネート樹脂(A)に芳香族ビニル樹脂及び/又はゴム強化樹脂(B)を配合することがポリカーボネート樹脂(A)の溶融加工性の観点から好ましい。ポリカーボネート樹脂(A)と芳香族ビニル樹脂及び/又はゴム強化樹脂(B)とを配合する場合に、その割合は必要とする機械的強度、剛性、成形加工性、耐熱性に応じて決められる。好ましくは(A)成分が20～100重量%で(B)成分が0～80重量%であり、さらに好ましくは(A)成分が25～75重量%で(B)成分が25～75重量%である。

【0015】本発明に使用するゴム強化樹脂(B)は、本質的に、芳香族ビニル化合物単独或いは芳香族ビニル化合物とこれと共重合可能なビニル化合物をゴム質重合体にグラフトしたグラフト共重合体5～75重量%(B-1)と芳香族ビニル化合物単独或いは芳香族ビニル化合物とこれと共重合可能なビニル化合物のビニル共重合体25～95重量%(B-2)との組成物から構成される。そして、本発明に使用するゴム強化樹脂としては、製法的にはグラフト型、グラフトブレンド型、ブレンド型のいずれも用いることができるが、グラフト型が好ましい。また、グラフト型、グラフトブレンド型のゴム強化樹脂は、グラフト重合のタイプとしては溶液重合、塊状重合などの任意の重合法が可能であるが、溶液重合、塊状重合が好ましい。

【0016】グラフト共重合体(B-1)の割合が5重量%未満の場合は耐衝撃性が低く、75重量%を超える場合には加工流動性が低下する。好ましくは、6～70重量%である。本発明の芳香族ビニル樹脂及び/又はゴム強化樹脂を構成する(B-1)成分および(B-2)成分中の芳香族ビニル化合物としては、スチレンのほか、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル- p -メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレン等が挙げられ、これら芳香族ビニル化合物は単独或いは2種以上を組合せて用いることができる。特に好ましくはスチレンである。

【0017】これらの芳香族ビニル化合物と共重合可能なビニル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和ジカルボン酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系单量体、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有单量体が挙げられ、また、これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0018】これらの化合物の中で、好ましくはアルキル(メタ)アクリル酸エステル類、不飽和ニトリル化合物類、マレイミド系单量体であり、さらに好ましくはアクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレートである。共重合可能なビニル化合物は任意の割合で共重合できるが、好ましくは(B-1)、(B-2)成分中において1～80重量%、さらに好ましくは5～70重量%の範囲である。

【0019】グラフト共重合体(B-1)成分を構成するゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものであれば任意に用いることができる。具体的には、任意の不飽和ゴム又は飽和ゴム、例えばポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、スチレン-イソブレン共重合体、天然ゴム等の不飽和ゴムや、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリアクリル酸ブチル等からのアクリルゴム、さらにはスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体およびそれらの部分水素添加物などを挙げることができる。特に、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。

【0020】グラフト共重合体(B-1)中のゴム質重合体の割合は、30～95重量%の範囲で用いられる

が、耐衝撃性と加工流動性のバランスの点で、好ましくは50~90重量%の範囲である。グラフト共重合体(B-1)におけるゴム質重合体に対するグラフト成分と非グラフト成分の割合は、具体的には重合によって生成した重合体をアセトンに溶解し、不溶分を遠心分離機によって分離除去することにより測定することができる。アセトンに溶解する成分は、重合反応した共重合体のうちグラフト反応しなかった成分(非グラフト重合体)であり、アセトン不溶分からゴム質重合体の量を差し引いた値がグラフト成分の値として定義される。

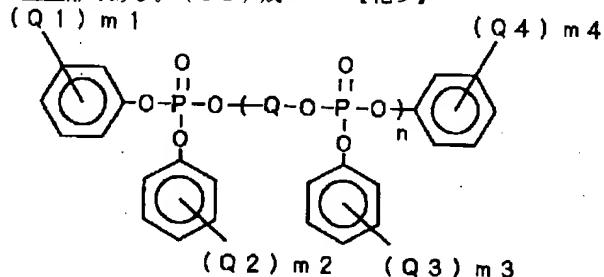
【0021】本発明で用いるポリエーテルイミド(I)成分としては、2, 2'-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物や4, 4'-ビス(2-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物などの芳香族ビス(エーテル無水物)とm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパンなどの有機ジアミンとの縮合反応により得ることができ、業界で良く知られた耐熱性樹脂である。これらは、ゼネラルエレクトリック社からウルテムの商品名で市販されている。

【0022】本発明で用いる(I)成分の配合割合は、(I)成分の100重量部に対して0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。(I)成*

*分の配合割合が少なすぎると滴下防止効果が不十分であり高い難燃性が得られず、多すぎると機械的特性が損なわれるだけでなく、経済的に不利である。

【0023】また、他の滴下防止剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ガラス繊維、カーボン繊維等の併用も有効である。本発明で用いるリン系化合物(III)成分としては、リン系難燃剤全般を指す。例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリベンチルホスフェート、トキヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート等のリン酸エステルやこれらを各種置換基で変性した化合物、各種の縮合タイプのリン酸エステル化合物、または赤リン、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸などの無機系リン化合物が挙げられる。

【0024】これらの中で、下記一般式(1)；
【化5】



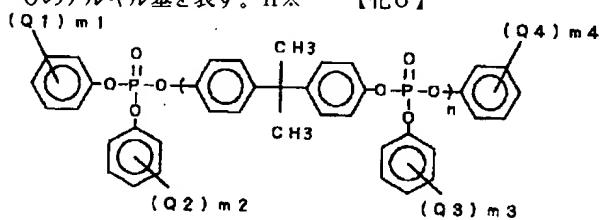
... (1)

(ここで、Qは2~14の炭素数を有する脂肪族炭化水素残基、または6~20の炭素数を有するアリル基、アルキル置換アリル基、アラルキル基に対応する2価の残基よりなる群から選ばれる。Q1、Q2、Q3、Q4は独立に水素または炭素数1~6のアルキル基を表す。n※

※は1以上の整数を表す。m1、m2、m3、m4は独立に1~3の整数を示す。)で表されるリン酸エステル化合物が好ましい。

【0025】その中でも特に下記一般式(2)；

【化6】



... (2)

(ここで、Q1、Q2、Q3、Q4は独立に水素または炭素数1~6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を表す。m1、m2、m3、m4は独立に1~3の整数を★50せて用いることができる。

★示す。)で表されるリン酸エステル化合物が好ましい。これらのリン系化合物は単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0026】本発明で用いるリン系化合物(III)成分の配合割合は、ゴム強化樹脂(I)成分の100重量部に対して0.1~30重量部が好ましい。(III)成分の配合割合が少なすぎると難燃性が不十分であり、多すぎると樹脂の耐熱性などが損なわれる。本発明の樹脂組成物には、更に他の特性を付与するため、または本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、他の難燃剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、離型剤、染顔料、あるいは纖維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。

【0027】本発明の組成物の製造方法は、特に規定するものではなく、押出機、加熱ロール、ニーダー、バンパリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。その中でも押出機による混練りが生産性の面で好ましい。混練温度は250~360℃の範囲、好ましくは280~340℃の範囲である。混練りの順序は全成分を一括混練りしてもよいが、またポリカーボネートとポエーテルイミドを予め300℃以上の温度で混練りした後に300℃以下の温度で他の成分を押出機の途中から供給して混練りすることもできる。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。実施例及び比較例において用いた具体的な成分は以下のものである。

A成分：ポリカーボネート樹脂

重量平均分子量が24,500のビスフェノールAタイプのポリカーボネート樹脂

B成分：ゴム強化樹脂

【0029】(グラフト重合体1の製造) 平均粒子径0.30μmであるポリブタジエンラテックス450重量部に、脱イオン水100重量部、ロジン酸カリウム1.5重量部を加え、気相部を窒素置換した後、70℃に昇温した。続いてアクリロニトリル15重量部、ステレン40重量部、t-ドデシルメルカプタン0.6重量部、クメンハイドロパーオキサイド0.1重量部による单量体混合液と脱イオン水50重量部にナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.2重量部、硫酸第一鉄0.004重量部、エチレンジアミン四酢酸・二N_a塩0.04重量部を溶解させた水溶液を7時間にわたって添加し、70℃の重合温度で反応を完結させた。

【0030】生成したグラフト共重合体ラテックスを硫酸で塩析脱水した後、乾燥して粉末状のグラフト共重合

体組成物を得た。赤外分光光度計により求めたゴム質重合体を除く成分に占めるアクリロニトリル単位の含有量は27重量%であった。グラフト共重合体組成物中のアセトン不溶分、即ちグラフト共重合体成分(B-1)は6.8重量%、アセトン可溶分、即ちビニル共重合体成分(B-2)は3.2重量%であった。

【0031】グラフト共重合体組成物中のアセトン不溶分を赤外分光光度計により測定したところ、ゴム質重合体の含有量は6.6重量%、グラフト成分の含有量は3.4重量%であった。同様に、グラフト共重合体組成物中のアセトン可溶分を測定したところ、アクリロニトリル単位の割合は2.7重量%、ステレン単位の割合は7.3重量%であった。

【0032】(共重合体1) 溶融粘度(メチルエチルケトン溶媒を用い10重量%のポリマー濃度での25℃における粘度)が9センチポイズ、樹脂中のアクリロニトリル単位が2.7重量%、ステレン単位が7.3重量%の組成を有するAS樹脂(アクリロニトリル-ステレン共重合体)。

20 B-1：上記に説明したグラフト重合体1と該共重合体1とを下記の比率で配合し、シリンダーの最高温度が240℃に設定された2軸押出機で混練りし造粒して調製した。この造粒物は、グラフト重合体1が4.0重量%と共重合体1が6.0重量%との混合物であり、(B-1)成分を27.2重量%と(B-2)成分を72.8重量%よりなるゴム強化樹脂である。

【0033】B-2：同様にして調製したグラフト重合体1が6.6重量%と共重合体1が3.4重量%との混合物であり、(B-1)成分を66.7重量%と(B-2)

30 成分を33.3重量%よりなるゴム強化樹脂である。

B-3：ポリブタジエン10重量%とステレン単位9.0重量%からなるHIPS(ハイインパクトポリスチレン樹脂)であり、(B-1)成分が2.0重量%と(B-2)成分が8.0重量%よりなるゴム強化樹脂である。

(I I)成分：ポリエーテルイミド
ゼネラルエレクトリック社製、登録商標ウルテム-1000

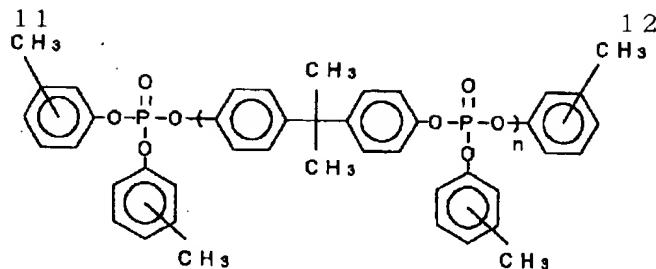
【0034】(III)成分：リン系化合物
III-1：ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート

III-2：トリフェニルホスフェート

III-3：下記の構造を有するリン酸エステル

【0035】

【化7】



(n=1~3の混合物)

【0036】(実施例1~4及び比較例1~2)上記の各成分を表1に示す組成で配合し、シリンダーの最高温度が300℃に設定された二軸押出機に供給して溶融混練しペレットを得た。このペレットを250℃にて射出成形し、得られた試験片を用いてアイソット衝撃強さを測定した。また、220℃にて圧縮成形し、得られた試験片を用いて燃焼性を評価した。評価結果を表1に示した。

【0037】物性評価は、以下の方法及び条件で行った。

* (1) 燃焼性

10 UL規格94垂直燃焼試験方法に基づき、厚み1/8インチ試験片にて評価した。燃焼中に樹脂が滴下するものを”有り”、滴下が無いものを”無し”と判定した。なお、滴下が無いものほど火災の拡大が小さく実用上好ましい。

(2) アイソット衝撃強さ

ASTM D256に基づき、温度23℃、ノッチ有りにて測定した。

【0038】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
(I)	(A) ポリカーボネート	50	70	70	70	50	70
	(B) カーボン強化樹脂 (B-1) (B-2) (B-3)	50	30	30	30	50	30
	(II) ポリエーテルイミド	0.5	2	0.5	0.5		8
(III) リン系化合物 (III-1) (III-2) (III-3)		15	10	10	10	15	10
燃焼性 滴下物 難燃性ランク		無し V-0	無し V-0	無し V-0	無し V-0	有り V-2	無し V-0
アイソット衝撃強さ (kg·cm/cm)		20	48	52	25	20	11

【0039】

【発明の効果】以上に説明したように、燃焼時の樹脂の滴下を抑制した優れた難燃性を有するハロゲンを含まない

※い難燃性樹脂組成物を提供し、機械的特性、耐光性、流动性、耐熱性等にも優れる産業上有用なものである。

フロントページの続き